



REÇU 6 . JUIN 2003

OMPI PCT

07 OCT 2004

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 16 071.6

Anmeldetag: 11. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Polycarbonat-Styrolcopolymer-Blende mit verbesserten Eigenschaften

IPC: C 08 L, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wegner

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,

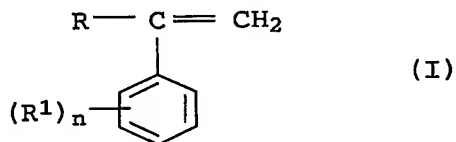
A) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,

B) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus

b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen/Propylen, Dienen oder Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,

b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus

b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I

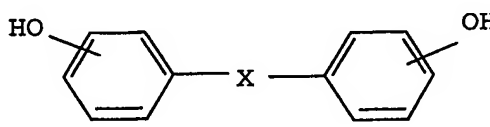


worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und

b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,

C) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus,

c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

- c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,
- 5 D) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats D, erhältlich durch Umsetzung von
- 10 d1) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Methacrylat-Polymeren D1 enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen, ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin, mit
- d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2,
- 15 E) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs E,
- F) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer organischen Säure F,
- 20 G) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung G,
- H) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H.
2. 25 Formmassen nach Anspruch 1, wobei die Polycarbonate A auf Diphenolen der allgemeinen Formel II
- 

(II)
- 30
- basieren, worin X eine Einfachbindung, eine C₁₋₃-Alkylen-, eine C₂₋₃-Alkyliden-, eine C₃₋₆-Cycloalkyliden-Gruppe, sowie -S- oder -SO₂- bedeutet.
- 35
3. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei die Pfropfgrundlage B1 des Pfropfcopolymerisats B aufgebaut ist aus
- 40 b11) 70 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates B11 mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,
- b12) 0 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren B12 oder deren Mischungen, und
- 45

3

b13) 0,1 bis 5 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren B13,

wobei die Summe von B11, B12 und B13 100 Gew.-% ergibt.

5

4. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Copolymerisat C aus 70 bis 83 Gew.-% Styrol und 17 bis 30 Gew.-% Acrylnitril aufgebaut ist.

10 5. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Methacrylat-Polymer D1 aufgebaut ist aus

d11) 80 bis 99,9 Gew.-% Methylmethacrylat D11,

15 d12) 0 bis 19,9 Gew.-% mindestens eines weiteren Acrylates oder Methacrylates D12, und

d13) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Monomeren D13, enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen, ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin,

20

wobei die Summe von D11, D12 und D13 100 Gew.-% ergibt.

25 6. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei als Monomer D13 Glycidylmethacrylat, Allylglycidylether, Isopropenylglycidylether oder deren Mischungen verwendet wird.

30 7. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei das Copolymerisat D durch Schmelzekompoundierung des Methacrylat-Polymeren D1 mit dem Polyester D2 erhältlich ist.

35 8. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei der Füllstoff D ausgewählt ist aus teilchenförmigen mineralischen Füllstoffen, faserförmigen Füllstoffen oder deren Mischungen.

9. Verfahren zur Herstellung von Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7 durch Mischen der trockenen Komponenten A bis D und gegebenenfalls E bis H bei 200 bis 320°C.

40

10. Verwendung von Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien.

45 11. Verwendung nach Anspruch 10 zur Herstellung von Karosserieteilen.

4

12. Formkörper, Fasern und Folien aus einer Formmasse gemäß den Ansprüchen 1 bis 8.

13. Formkörper nach Anspruch 12 in Form von Karosserieteilen.

5

14. Verwendung von Copolymerisaten D wie definiert in Anspruch 1 als Verträglichkeitsvermittler in Formmassen enthaltend Polycarbonate, Pfropfpolymerisate und Styrolcopolymerisate.

10 15. Copolymerisate D, erhältlich durch Umsetzung von

15

d1) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Methacrylat-Polymeren D1 enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen, ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin, mit

d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2.

20

25

30

35

40

45

Polycarbonat-Styrolcopolymer-Blends mit verbesserten Eigenschaften

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H, deren Summe 100 Gew.-% ergibt,

10

A) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,

15

B) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus

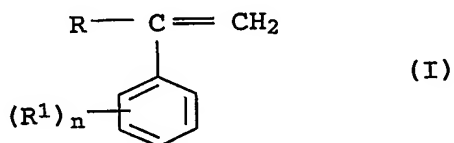
b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, Ethylen/Propylen, Dienen oder Siloxanen und mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,

20

b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus

b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I

25



30

worin R einen C₁₋₈-Alkylrest oder Wasserstoff und R¹ einen C₁₋₈-Alkylrest bedeutet und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen und

35

b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,

40 C)

1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus,

c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

45

2

- c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,
- 5 D) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats D, erhältlich durch Umsetzung von
- 10 d1) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Methacrylat-Polymeren D1 enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen, ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin, mit
- d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2.
- 15 E) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs E,
- F) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer organischen Säure F,
- 20 G) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung G,
- H) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H,

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung
25 der Formmassen, die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien, sowie diese Formkörper, Fasern und Folien. Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung der vorgenannten Copolymerisate D als Verträglichkeitsvermittler in Formmassen enthaltend Polycarbonate, Pfropfpolymerisate und Styrolcopolymerisate, und sie betrifft die Copolymerisate D als
30 solche.

Polymerblends aus Polycarbonat und Styrolpolymeren, wie beispielsweise ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisate) oder
35 ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Polymerisate) zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften aus; Einzelheiten findet der Fachmann z.B. in L. Bottenbruch (Hg.), Kunststoff-Handbuch, Band 3/2 "Technische Polymer-Blends", Hanser-Verlag, München 1993. Daher finden diese Formmassen in den verschiedensten Bereichen
40 Verwendung, wie beispielsweise im Automobilbau, im Bausektor, für Büromaschinen, sowie in elektrischen Geräten und Haushaltsgeräten.

Zur Herstellung großflächiger Formteile ist ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient (CTE) wünschenswert. Eine Senkung
45 des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist durch Zusatz von

Füll- oder Verstärkungsstoffen zu thermoplastischen Formmassen möglich.

Insbesondere für große Formteile wie z.B. Karosserieteile, ist
5 eine hohe Steifigkeit und eine gute Zähigkeit erforderlich.

Polymerblends können durch Zusatz von - insbesondere halogen-
freien - Flammenschutzmitteln flammwidrig ausgerüstet werden, so
daß die Brandprüfung nach dem Standard UL-94 der Underwriters'
10 Laboratories Inc. (Melville, Long Island, New York 11746, USA) in
Bezug auf die Brandzeiten erfüllt wird. Besonders geeignete
Flammenschutzmittel sind phosphororganische Verbindungen, wie bei-
spielsweise Phosphorester oder Phosphinoxide. Mit diesen Flamm-
schutzmitteln ausgerüstete Formmassen sind aus vielen Patentan-
15 meldungen, wie z.B. den EP-A-Schriften 522 397, 103 230, 174 493,
206 058, 363 608 und 558 266 bekannt.

Die Morphologie von Polycarbonat-Styrolcopolymer-Blends wird sehr
stark von den Verarbeitungsbedingungen bestimmt, beispielsweise
20 den Schmelzetemperaturen und den Schergeschwindigkeiten bei der
Spritzgußverarbeitung. Insbesondere bei großen Formteilen kann
dies zu anisotropen Eigenschaften, z.B. anisotropen mechanischen
Eigenschaften, führen.

25 Dieser unerwünschte Effekt wird noch verstärkt, falls die Blends
Füll- oder Verstärkungsstoffe wie z.B. Glasfasern enthalten.

Aus D.W. Jin et al., J. Appl. Polym. Sci. 69,533 (1998) ist be-
30 kannt, daß durch Zusatz von Polymethylmethacrylat (PMMA) die Ver-
träglichkeit der Blendkomponenten in Polycarbonat-ABS-Blends ver-
bessert werden kann.

Die DE-A 199 59 420 beschreibt Polycarbonat-Styrolcopolymer-
35 Blends, die ein Umsetzungsprodukt aus reaktiven Styrolpolymeren -
d.h. Styrolcopolymeren enthaltend Epoxy-, Hydroxy-, Carboxyl-
oder Oxazolinmonomere - und Polyestern enthalten. Manche Anwen-
dungen erfordern eine weitere Verbesserung der Anisotropie-Eigen-
schaften dieser Blends; insbesondere bei großen Formteilen wäre
40 eine Verminderung der Delaminationsneigung (Neigung zum Abplatzen
von Polymermaterial, vor allem bei großen Formteilen) wünschens-
wert. Delamination macht das Formteil unbrauchbar.

Die EP-A 1 153 981 offenbart Blends aus Polycarbonat und Vinylco-
45 polymeren wie Polystyrol, SAN (Styrol-Acrylnitril-Copolymer) oder
ABS. Die Blends enthalten Verträglichkeitsvermittler, erhältlich
aus Vinylmonomeren wie Styrol, Acrylnitril, Acrylaten oder Olefi-

nen, und Hydroxylgruppen-haltigen Monomeren wie etwa Hydroxystyrolen. Außerdem enthalten die Blends Umesterungskatalysatoren. Aus J. Deveau et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20, 1901 (1982) ist jedoch bekannt, daß Hydroxylgruppen-haltige Produkte
5 in der Schmelze - also bei der Herstellung der Blends aus den Blendkomponenten - mit Polycarbonaten reagieren, wobei diese Reaktion schlecht kontrollierbar ist.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen.
10 Insbesondere bestand die Aufgabe, Polycarbonat-Styrolcopolymer-Blends bereitzustellen, die eine hohe Steifigkeit und eine gute Zähigkeit aufweisen.

Außerdem bestand die Aufgabe, den Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die Formteileigenschaften zu vermindern, und die Anisotropie insbesondere der mechanischen Eigenschaften zu verringern. Dies sollte auch für füllstoffhaltige Formmassen gelten.

20 Schließlich sollte die Delaminationsneigung der aus den Formmassen hergestellten Formteile vermindert sein.

Alle vorgenannten Verbesserungen sollten zugleich erzielt werden, d.h. es sollte nicht ein Merkmal auf Kosten eines anderen erfüllt
25 werden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen, deren Herstellungsverfahren und Verwendung zur Herstellung von Formkörpern, Fasern und Folien, sowie diese Formkörper,
30 Fasern und Folien gefunden. Außerdem wurde die Verwendung der vorgenannten Copolymerisate D als Verträglichkeitsvermittler in Formmassen enthaltend Polycarbonate, Ppropfpolymerisate und Styrolcopolymerisate gefunden sowie die Copolymerisate D als solche.

35 Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Von den Formmassen des Standes der Technik unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch die chemische Natur des Ver-
40 träglichkeitsvermittlers, hier Komponente D. Von der DE-A 199 59 420 unterscheiden sie sich dadurch, daß der Vermittler aus reaktivem Methacrylat-Polymer (statt reaktivem Styrol-Copolymer) erhältlich ist.

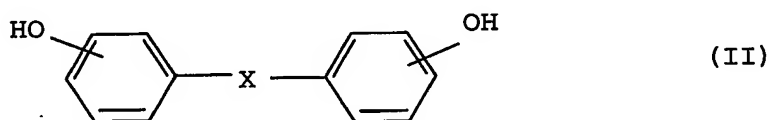
45 Nachstehend werden die bevorzugten Komponenten A bis H erläutert.

Komponente A

Die Komponente A ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 10 bis 94, insbesondere 20 bis 5 92,5 Gew.-% enthalten.

Bevorzugt werden als Komponente A halogenfreie Polycarbonate eingesetzt. Geeignete halogenfreie Polycarbonate sind beispielsweise solche auf Basis von Diphenolen der allgemeinen Formel II

10



15

worin X eine Einfachbindung, eine C₁- bis C₃-Alkylen-, eine C₂- bis C₃-Alkyliden-, eine C₃- bis C₆- Cycloalkylidengruppe, sowie -S- oder -SO₂- bedeutet.

20

Bevorzugte Diphenole der Formel II sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxyphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan. Besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, sowie 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

25

Sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate sind als Komponente A geeignet, bevorzugt sind neben dem Bisphenol A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A.

30

Die geeigneten Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an mindestens trifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen.

35

Als besonders geeignet haben sich Polycarbonate erwiesen, die relative Viskositäten η_{rel} von 1,10 bis 1,50, insbesondere 1,20 bis 40 1,40, aufweisen. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000, bzw. Viskositätszahlen von 20 bis 100, insbesondere 40 bis 80 ml/g, gemessen nach DIN 53727 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Methylenchlorid bei 23°C.

45

Die Diphenole der allgemeinen Formel II sind an sich bekannt oder nach bekannten Verfahren herstellbar.

Die Herstellung der Polycarbonate kann beispielsweise durch Um-
5 setzung der Diphenole mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenver-
fahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase
(dem sogenannten Pyridinverfahren) erfolgen, wobei die jeweils
einzustellende Viskositätszahl (und damit das Molekulargewicht)
in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten
10 Kettenabbrechern erzielt wird.

Bezüglich polydiorganosiloxanhaltigen Polycarbonaten siehe bei-
spielsweise DE-A 33 34 782.

15 Geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-t-Butyl-
phenol aber auch langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-
butylbutyl)-phenol, gemäß DE-A 28 42 005 oder Monoalkylphenole
oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkyl-
substituenten gemäß DE-A 35 06 472, wie p-Nonylphenol, 3,5-di-
20 t-Butylphenol, p-t-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-dimethyl-
heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Halogenfreie Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung
bedeutet, daß die Polycarbonate aus halogenfreien Diphenolen,
25 halogenfreien Kettenabbrechern und gegebenenfalls halogenfreien
Verzweigern aufgebaut sind, wobei der Gehalt an untergeordneten
ppm-Mengen an verseifbarem Chlor, resultierend beispielsweise aus
der Herstellung der Polycarbonate mit Phosgen nach dem Phasen-
grenzflächenverfahren, nicht als halogenhaltig im Sinne der Er-
30 findung anzusehen ist. Derartige Polycarbonate mit ppm-Gehalten
an verseifbarem Chlor sind halogenfreie Polycarbonate im Sinne
der vorliegenden Erfindung.

Komponente B

35

Die Komponente B ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer
Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 1,5 bis 50, insbesondere 2 bis
45 Gew.-% enthalten. Die Komponente B ist vorzugsweise halogen-
frei.

40

Die Pffropfpolymerisate B sind aufgebaut aus

b1) 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% einer
Pffropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1
45 auf der Basis von Alkylacrylaten mit 1 bis 8 C-Atomen im
Alkylrest, Ethylen/Propylen, Dienen oder Siloxanen und mit

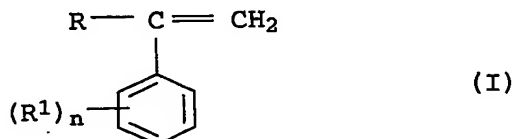
einer Glasübergangstemperatur von unter 0°C,

- b2) 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus

5

- b21) 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 der allgemeinen Formel I

10



15

worin R ein C₁- bis C₈ Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl oder Wasserstoff bedeutet und R¹ einen C₁- bis C₈- Alkylrest, bevorzugt Methyl oder Ethyl, darstellt und n den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder deren Mischungen,

20

- b22) 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen, und

25

- b23) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren, radikalisch polymerisierbaren Monomeren B23.

30

Für die Pfropfgrundlage B1 kommen Polymerisate in Betracht, deren Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C, vorzugsweise unterhalb von -10°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C liegt. Dies sind z.B. Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₈-Alkylestern der Acrylsäure, die gegebenenfalls weitere Comonomere enthalten können, auf der Basis von Ethylen/Propylen, auf der Basis von Dienen wie Butadien oder auf der Basis von Siloxanen. Als Pfropfkautschuk ergeben sich dann ASA-, AES-, ABS- bzw. Polysiloxankautschuke.

35

Es versteht sich, daß zur Herstellung der Pfropfgrundlage B1 auch Mischungen der genannten Monomere C₁-8-Alkylacrylate, Ethylen/Propylen, Diene und Siloxane verwendet werden können.

40

Geeignete C₁-8-Alkylacrylate sind insbesondere n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Als Diene sind insbesondere Butadien und Isopren geeignet. Geeignete Siloxane sind z.B. Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Trimethyltriphenylcyclotrisi-

45

loxan, Tetramethyltetraphenylcyclotetrasiloxan und Octaphenylcyclotetrasiloxan, siehe die DE-A 197 53 542.

Geeignete Siloxan-Elastomere (meist als Siliconkautschuke bezeichnet) sind vorzugsweise vernetzt. Geeignete vernetzte Siliconkautschuke sind im allgemeinen solche aus Einheiten der allgemeinen Formeln R_2SiO , $RSiO_{3/2}$, $R_3SiO_{1/2}$ und $SiO_{2/4}$, wobei R einen einwertigen Rest, und im Fall von $R_3SiO_{1/2}$ ggf. auch OH, darstellt. Die Mengen der einzelnen Siloxaneinheiten sind dabei üblicherweise so bemessen, daß auf 100 Einheiten der Formel R_2SiO 0 bis 10 Mol-Einheiten der Formel $RSiO_{3/2}$, 0 bis 1,5 Mol-Einheiten $R_3SiO_{1/2}$ und 0 bis 3 Mol-Einheiten $SiO_{2/4}$ vorhanden sind.

R steht dabei im allgemeinen für C_1 - C_{18} -Alkyl, vorzugsweise für C_1 - C_{12} , besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl, insbesondere Methyl oder Ethyl oder C_6 - C_{10} -Aryl wie Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl, oder C_1 - C_{10} -Alkoxy und Aryloxy wie Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy, vorzugsweise Methoxy, oder radikalisch angreifbare Gruppen wie Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Acryloxy-, Methacryl-, Methacryloxyalkyl, Halogen- oder Mercaptogruppen, bevorzugt Vinyl- oder Mercapto- C_1 - C_{10} -alkylreste, insbesondere Mercaptopropyl, Vinyl und Methacryloxypropyl.

In einer besonderen Ausführungsform setzt man Siliconkautschuke ein, bei denen mindestens 80 % aller Reste R Methylreste sind. Des weiteren sind Siliconkautschuke bevorzugt, in denen R für Methyl und Ethyl steht.

In einer weiteren Ausführungsform setzt man Siliconkautschuke ein, die die oben genannten radikalisch angreifbaren Gruppen in Mengen im Bereich von 0,01 bis 10, bevorzugt von 0,2 bis 2 Mol-%, bezogen auf alle Reste R, enthalten. Solche Siliconkautschuke sind beispielsweise in der EP-A 260 558 und in der EP-A 492 376 beschrieben.

Des weiteren kann man die in der DE-A 25 39 572 beschriebenen Siliconkautschuke als Harze einsetzen, oder solche, die aus der EP-A 370 347 bekannt sind.

Geeignete Ethylen/Propylen-Elastomere werden aus Ethylen und Propylen hergestellt (EPM-Kautschuk) oder aus Ethylen, Propylen und einem Dien (EPDM-Kautschuk), siehe auch EP-A 163 411, EP-A 244 857). Als EP(D)M-Kautschuke werden bevorzugt solche verwendet, die eine Glasstemperatur im Bereich von -60 bis $-40^\circ C$ aufweisen. Die Kautschuke haben nur eine geringe Anzahl von Doppelbindungen, d. h. weniger als 20 Doppelbindungen pro

1000 C-Atome, insbesondere 3 bis 10 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome. Beispiele für solche Kautschuke sind aus Ethylen-Propylen bestehende Copolymerisate, sowie Ethylen-Propylen-Terpolymerisate. Letztere werden durch Polymerisation von mindestens 30 Gew.-% Ethylen, mindestens 30 Gew.-% Propylen und 0,5 bis 15 Gew.-% einer nichtkonjugierten diolefinischen Komponente hergestellt.

Als Terkomponente werden in der Regel Diolefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, wie 5-Ethylidennorbornen, Dicyclopentadien, 2,2,1-Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien angewendet. Ferner sind geeignet Polyalkylenamere wie Polypentenamer, Polyoctenamer, Polydodecanamer oder Gemische dieser Stoffe. Ferner kommen auch teilhydrierte Polybutadienkautschuke in Betracht, bei denen mindestens 70 % Restdoppelbindungen hydriert sind.

Von den vorstehend genannten Kautschuken werden insbesondere die Ethylen-Propylen-Copolymerisate sowie die Ethylen-Propylen-Terpolymerisate (EPDM-Kautschuke) verwendet. In der Regel haben EPDM-Kautschuke eine Mooney-Viskosität $ML_{1-4}(100^{\circ}C)$ von 25 bis 120. Sie sind im Handel erhältlich.

Die Herstellung des Pfropfpolymerisats auf EP(D)M-Basis kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Vorzugsweise wird eine Lösung des EP(D)M-Elastomeren (Kautschuks) in dem Monomergemisch und (gegebenenfalls) indifferenten Lösungsmitteln hergestellt und durch Radikalstarter, wie Azoverbindungen oder Peroxide bei höheren Temperaturen die Pfropfreaktion durchgeführt. Beispielhaft seien die Verfahren der DE-AS 23 02 014 und DE-A 25 33 991 genannt. Es ist auch möglich - wie in der US-A 4 202 948 beschrieben - in Suspension zu arbeiten.

Bevorzugt sind Pfropfgrundlagen B1, die aufgebaut sind aus

- 35 b11) 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise von 69 bis 79 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates B11 mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat,
- 40
- b12) 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren B12 wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Vinylmethylether oder deren Mischungen,
- 45

b13) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder tri-funktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren B13,

5

wobei die Summe von B11, B12 und B13 100 Gew.-% ergibt.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren B13 eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch
10 drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigte ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. Als besonders günsti-
15 ges Vernetzungsmonomeres hat sich der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols erwiesen (vgl. DE-A 12 60 135).

Diese Art von Pfropfgrundlagen ist an sich bekannt und in der Literatur beschrieben, beispielsweise in der DE-A 31 49 358. Eine
20 Pfropfgrundlage B1, die aus den Komponenten B11, gegebenenfalls B12, und B13 aufgebaut ist, wird auch als ASA-Kautschuk bezeichnet. Dessen Herstellung ist an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 28 26 925, der DE-A 31 49 358 und der DE-A 34 14 118 beschrieben.

25

Von den Pfropfaufgaben B2 sind diejenigen bevorzugt, in denen B21 Styrol oder α -Methylstyrol oder deren Mischungen und B22 Acrylnitril oder Methacrylnitril bedeutet. Als bevorzugte Monomeren-Gemische werden vor allem Styrol und Acrylnitril oder α -Methyl-
30 styrol und Acrylnitril eingesetzt. Die Pfropfaufgaben B2 sind erhältlich durch Copolymerisation der Komponenten B21 und B22 sowie ggf. B23 in Gegenwart der Pfropfgrundlagen B1. Der Aufbau der Pfropfaufgabe B2 (Pfropfhülle) der Propfpolymerisate kann ein- oder zweistufig erfolgen.

35

Als weitere, radikalisch polymerisierbare Monomere B23 sind z.B. Acrylate wie tert.-Butylacrylat oder Glycidylacrylat, sowie die entsprechenden Methacrylate, geeignet.

40 Die Herstellung der Propfpolymerisate B kann beispielsweise nach der in der DE-C 12 60 135 beschriebenen Methode erfolgen.

Die Bedingungen der Propfpolymerisation werden vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen von 50 bis 700 nm (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) resultieren. Maßnahmen hierzu sind be-
45 kannt und z.B. in der DE-A 28 26 925 beschrieben. Durch das Saat-

latex-Verfahren kann direkt eine grobteilige Kautschukdispersion hergestellt werden.

Um möglichst zähe Produkte zu erzielen, ist es häufig von Vorteil, eine Mischung mindestens zweier Pfropfpolymerisate mit unterschiedlicher Teilchengröße zu verwenden. Um dies zu erreichen, werden die Teilchen des Kautschuks in bekannter Weise, z.B. durch Agglomeration, vergrößert, so daß der Latex bimodal (d_{50} etwa 50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm) aufgebaut ist.

10

Mischungen aus der Komponente A und B, wobei letztere ein grob- und ein feinteiliges Pfropfpolymerisat aufweist, sind z.B. in der DE-A 36 15 607 beschrieben. Mischungen aus der Komponente A und B, wobei letztere eine zweistufige Pfropfhülle aufweist, sind aus EP-A-0 111 260 bekannt.

Komponente C

Die Komponente C ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 1 bis 97,5, vorzugsweise 3,5 bis 50, insbesondere 4 bis 40 Gew.-% enthalten. Sie ist vorzugsweise halogenfrei.

Die Copolymerisate C sind erfindungsgemäß aus

c1) 60 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 83 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 der obigen allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

c2) 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 17 bis 30 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2, bevorzugt Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

aufgebaut, wobei sich die Summe von c1) und c2) zu 100 Gew.-% ergänzt.

35

Die Copolymerisate C sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugte Copolymerisate C sind solche aus Styrol und Acrylnitril, aus α -Methylstyrol und Acrylnitril oder aus Styrol, α -Methylstyrol und Acrylnitril. Es können auch mehrere der beschriebenen Copolymere gleichzeitig eingesetzt werden.

Solche Copolymerisate entstehen häufig bei der Pfropfpolymerisation zur Herstellung der Komponente B als Nebenprodukte, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden.

12

Die Copolymerisate sind an sich bekannt und lassen sich z.B. durch radikalische Polymerisation, insbesondere Emulsions-, Suspensions-, Lösungs-, Masse- und Fällungspolymerisation herstellen und weisen in der Regel Viskositätszahlen VZ von 40 bis 160 ml/g auf, bestimmt nach DIN 53727 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 23°C. Einzelheiten dieser Verfahren nennt z.B. R. Vieweg und G. Daumiller (Hg.), Kunststoff-Handbuch, Band V "Polystyrol", S. 118ff, Hanser-Verlag, München 1969.

10 Komponente D

Die Komponente D ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 und insbesondere 1,5 bis 25 Gew.-% enthalten. Sie ist ein Copolymerisat, daß erhält-
15 lich ist durch Umsetzung von

d1) 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 90 und besonders bevorzugt 15 bis 85 Gew.-% mindestens eines Thermoplastischen Methacrylat-Polymeren D1 enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin, mit
20

d2) 5 bis 95, bevorzugt 10 bis 90 und besonders bevorzugt 15 bis 85 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2,
25

wobei sich die Summe von d1) und d2) zu 100 Gew.-% ergänzt.

30 Komponente D wirkt als Verträglichkeitsvermittler in Formmassen enthaltend Polycarbonate, Pfropfpolymerisate und Styrol-copolymerisate.

Komponente D1

35 Das thermoplastische Methacrylat-Polymere D1 enthält als Methacrylat-Monomere bevorzugt Methylmethacrylat (MMA) oder Acrylate, oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt ist MMA.

40 Besonders bevorzugt ist das Methacrylat-Polymere D1 aufgebaut aus

d11) 80 bis 99,9, bevorzugt 85 bis 99,3 und insbesondere 90 bis 98,9 Gew.-% MMA (Komponente D11),

45 d12) 0 bis 19,9 bevorzugt 0,5 bis 14,8 und insbesondere 0,6 bis 9,5 Gew.-% mindestens eines weiteren Acrylates oder Metha-

acrylates D12, und

- 5 d13) 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 15 und insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Monomeren D13 enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin,

wobei die Summe von d11), d12) und d13) 100 Gew.-% ergibt.

- 10 Das Methacrylat-Polymer D1 enthält demnach funktionelle Gruppen. Bei Verwendung von MMA als Methacrylat-Monomer spricht man von "reaktivem Polymethylmethacrylat" ("reaktivem PMMA"). Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß bevorzugt die funktionellen Gruppen durch Mitverwendung entsprechender "reaktiver" Monomere D13, die
15 solche Gruppen enthalten, bei der Polymerisation der Methacrylat-Monomeren zum Polymer D1, in das Polymer D1 eingeführt werden.

- Beispiele weiterer Arylate oder Methacrylate D12, die als Comonomere mitverwendet werden können, sind C₁- bis C₁₆-Alkylacrylate
20 oder C₂- bis C₁₆-Alkylmethacrylate wie Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, i-Propylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, t-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Dodecylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, i-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat,
25 n-Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Dodecylmethacrylat.

Als reaktive Monomere D13 kommen beispielsweise in Betracht:

- 30 - für die Epoxygruppe: Glycidylmethacrylat, Isopropenylglycidylether, Allylglycidylether, bevorzugt Glycidylmethacrylat;
- für die Carboxylgruppe: Acrylsäure, Methacrylsäure, bevorzugt Acrylsäure;
- für die Hydroxylgruppe: Hydroxyalkylacrylate bzw. -methacrylate, bevorzugt Hydroxyethylhexylacrylat;
35 - für die Anhydridgruppe: Carbonsäureanhydride wie Maleinsäureanhydrid;
- für die Oxazolingruppe: Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin, bevorzugt Vinyloxazolin.

40

Soll das Methacrylat-Polymer D1 verschiedene Arten funktioneller Gruppen enthalten, kann man mehrere reaktive Monomere D13 verwenden.

45

14

In den Polymeren D1 können die Monomerbausteine D11, D13 sowie gegebenenfalls D12 statistisch verteilt sein oder eine Block- oder tapered-Struktur aufweisen (tapered bedeutet Gradient von D11-reich (D13-arm) nach D11-arm (D13-reich) oder umgekehrt.

5

Üblicherweise haben die Polymere D1 mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittelwert) von 30 000 bis 500 000, bevorzugt 40 000 bis 450 000, insbesondere 45 000 bis 300 000 g/mol.

- 10 Die Herstellung der Polymere D1 erfolgt nach bekannten Methoden, z.B. durch radikalische, group-transfer- oder anionische Polymerisation.

Die radikalische Polymerisation ist bekannt und kann z.B. als

- 15 Substanz-, Lösungs- oder Perlpolymerisation durchgeführt werden. Sie wird beispielsweise in den Schriften NL-A 6605289, DE-A 12 31 013, DE-A 12 98 272, DE-A 36 31 826, JP-A 85/147417 und EP-A 457 147 beschrieben. Die radikalische Polymerisation ergibt in der Regel eher breite Molmassenverteilungen (Verhältnis
- 20 Gewichtsmittel/Zahlenmittel $M_w/M_n > 2$). Weitere Einzelheiten finden sich auch in Vieweg/Esser, Kunststoff-Handbuch, Band 9 "Polymethacrylate", Hanser-Verlag München 1975.

Die anionische Polymerisation liefert dagegen eher enge Molmas-

- 25 senverteilungen ($M_w/M_n \leq 2$). Ausführliche Beschreibungen der anionischen Polymerisation finden sich u.a. in M. Swarcz, M. van Beylen: "Ionic Polymerization and Living Polymers", Chapman & Hall, New York, London 1993, S. 120 - 130; M. Morton "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic Press, New
- 30 York, London, 1983, S. 23 - 27; T.P. Davis, D. M. Haddleton and S. N. Richards, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys., C34, 243 (1994) und P. Teyssie, P. Bayard, R. Jerome, K. Varshney, J.-S. Wang, P. Heim and B. Vuillemin, Macromol. Symp., 98, 171 (1995). Auch eine lebende anionische Polymerisation der Mono-
- 35 meren D11 bis D13 in Gegenwart von polaren aprotischen Lösungsmitteln (insbesondere THF) mit Lithiumalkylen als Initiator bei Temperaturen zwischen -120 und +20°C, bevorzugt ist der Bereich zwischen -100 und -20°C, ist möglich.

40 Komponente D2

Der thermoplastische Polyester D2 ist bevorzugt aromatisch oder teilaromatisch.

- 45 Unter einem aromatischen Polyester werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht Polycarbonate verstanden, wie sie als Komponente A eingesetzt werden können. Die aromatischen Polyester lei-

15

ten sich von aromatischen Dihydroxyverbindungen und aromatischen Dicarbonsäuren bzw. aromatischen Hydroxycarbonsäuren ab. Als aromatische Dihydroxyverbindungen eignen sich die bereits unter A beschriebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I.

5

Zu den bevorzugten Dihydroxyverbindungen zählen Dihydroxydiphenyl, Di-(hydroxyphenyl)alkane, Di-(hydroxyphenyl)cycloalkane, Di-(hydroxyphenyl)sulfid, Di-(hydroxyphenyl)ether, Di-(hydroxyphenyl)sulfoxid, α, α' -Di-(hydroxyphenyl)-dialkylbenzol, Di-(hydroxyphenyl)sulfon, Di-(hydroxybenzoyl)benzol, Resorcin und Hydrochinon sowie deren kernalkylierte Derivate. Von diesen werden 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,4-Di-(4'-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, α, α' -Di-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Di(3'-methyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder 2,2-Di-(3'-chlor-4,-hydroxyphenyl)propan, sowie insbesondere 2,2-Di-(4,-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Di(3',5,-dichlordihydroxyphenyl)propan, 1,1-Di(4,-hydroxyphenyl)cyclohexan, 3,4,-Dihydroxybenzophenon, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder 2,2-Di(3',5,-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan oder deren Mischungen bevorzugt.

20

Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Polyalkylenterephthalaten und vollaromatischen Polyestern einsetzen. Diese enthalten im allgemeinen 20 bis 98 Gew.-% des Polyalkylenterephthalates und 2 bis 80 Gew.-% des vollaromatischen Poly-

25 esters.

Die aromatischen Dicarbonsäuren weisen in der Regel von 8 bis 30 C-Atome auf. Der bzw. die aromatischen Ringe können substituiert sein, z.B. mit einem oder mehreren C_1 -bis C_4 -Alkylresten wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl oder t-Butyl. Als bevorzugte aromatische Dicarbonsäuren sind Terephthalsäure, Isophthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure zu nennen. Bevorzugt werden Mischungen auf 5 bis 100 mol-% Isophthalsäure und 0 bis 95 mol-% terephthalsäure, insbesondere Mischungen von 20 bis 50 mol-% Isophthalsäure und 50 bis 80 mol-% Terephthalsäure.

Teilaromatische Polyester sind solche auf Basis von aromatischen Dicarbonsäuren und einer oder mehreren unterschiedlichen aliphatischen Dihydroxyverbindungen.

Eine Gruppe bevorzugter teilaromatischer Polyester sind Polyalkylenterephthalate mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure wie

16

oben beschrieben stammt. Diese Polyalkylenterephthalate können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderen esterbildenden Derivaten mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

5

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cy-

10 cloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt sein.

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit

15 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethylol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

20 Als besonders bevorzugte teilaromatische Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

25

Die Viskositätszahl der Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 220, vorzugsweise von 100 bis 150 (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)).

30

Insbesondere bevorzugt sind Polyester, deren Carboxylendgruppengehalt bis zu 100 mval/kg, bevorzugt bis zu 50 mval/kg und insbesondere bis zu 40 mval/kg Polyester beträgt. Derartige Polyester können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-A 44 01 055 hergestellt werden. Der Carboxylendgruppengehalt wird üblicherweise

35

Umsetzung der Komponenten D1 und D2 zum Copolymerisat D

40 Die Umsetzung des Methacrylat-Polymeren D1 mit dem Polyester D2 erfolgt entweder vorab, indem man D1 und D2 separat miteinander umsetzt und das erhaltene Copolymerisat D mit den anderen Komponenten A bis C und ggf. E bis H zur thermoplastischen Formmasse vermischt, oder in situ bei der Herstellung der Formmassen, indem

45 man D1 und D2 den anderen Komponenten der Formmasse zufügt und

sich demnach das Copolymerisat D erst beim Abmischen der Formmasse bildet.

Bei der separaten Umsetzung vorab nimmt man bevorzugt die Umsetzung vor, indem man die Ausgangsstoffe D1 und D2 unter Aufschmelzen vermischt und die Mischung für eine gewisse Zeit (die ausreichend ist zum Ablauf der chemischen Reaktion zwischen D1 und D2) schmelzflüssig hält und erforderlichenfalls durchmischt.

- 10 Bevorzugt setzt man bei der separaten Umsetzung D1 und D2 in einem Schmelzemischaggregat um. Solche Schmelzemischaggregate sind z.B. Schneckenknetter, etwa einwellige Knetter (z.B. Ko-Knetter, Einschneckenextruder insbesondere mit Misch- und Scherteilen), zweiwellige Knetter (z.B. Zweisechneckenextruder Typ ZSK oder ZE, 15 Kombiplast-Extruder, Doppelschnecken-Knetmischer MPC, zweistufige Mischer FCM, Knetschneckenextruder KEX, Schwerwalzenextruder). Ebenso sind Knetter mit oder ohne Stempel geeignet, Trogknetter und Banburry-Mischer. Einzelheiten findet der Fachmann z.B. in Sach- 20 Verlag München 1998, S. 202-211.

Besonders bevorzugt erhält man das Copolymerisat D durch Schmelzekompoundierung des Methacrylat-Polymeren D1 mit dem Polyester D2.

- 25 Üblicherweise setzt man D1 und D2 bei Temperaturen von 230 bis 300°C, bevorzugt 235 bis 295 und insbesondere 240 bis 290°C um. Bei der Verwendung von Schmelzemischaggregaten sind die vorgenannten Temperaturen die Temperaturen der Mischaggregate 30 (Extruder, Knetter etc.)

- Die Dauer der Umsetzung - bei Schmelzemischaggregaten die Verweilzeiten - betragen in der Regel 0,5 bis 30, bevorzugt 0,75 bis 20 und insbesondere 1 bis 10 min. Nach erfolgter Umsetzung wird 35 die Schmelze in der Regel auf bekannte Weise ausgetragen, abgekühlt und granuliert.

- In einer anderen Ausführungsform erfolgt die separate Umsetzung von D1 mit D2 zum Copolymerisat D durch Lösen oder Quellen der 40 Ausgangsstoffe D1 und D2 in geeigneten Lösungs- bzw. Quellungs- mitteln und Inkontaktbringen der erhaltenen Lösungen bzw. gequollenen Substanzen. Beispielsweise kann man die Lösungen bei Temperaturen von 10 bis 200°C vermischen.

- 45 Geeignete Lösungsmittel für das Methacrylat-Polymer D1 und für den Polyester D2 sind z. B. halogenierte Alkohole wie Hexafluoroisopropanol (HFIP). Die Lösungsmittel werden nach erfolgter Um-

setzung üblicherweise entfernt, z.B. mittels eines Eindampfextruders.

Bei der situ-Umsetzung vermischt man die Ausgangsstoffe Methacrylat-Polymer D1 und Polyester D2 in üblicher Weise mit den Komponenten A bis C und ggf. E bis H, wie dies weiter unten unter "Herstellung der Formmassen" beschrieben ist, wobei sich das Copolymerisat D bildet.

- 10 Verbindungen, die der vorgenannten Komponente D entsprechen, sind als solche ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Komponente E

- 15 Die Komponente E ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 45, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% enthalten.

Bei der Komponente E handelt es sich um Füllstoffe (auch Verstärkungsstoffe genannt). Es kommen insbesondere teilchenförmige mineralische Füllstoffe E1 und faserförmige Füllstoffe E2 in Betracht. Man kann teilchenförmige mineralische Füllstoffe E1 alleine, oder faserförmige Füllstoffe E2 alleine, verwenden.

- 25 In den Mischungen beträgt der Anteil der Komponente E1 vorzugsweise 5 bis 95 und insbesondere 5 bis 90 Gew.-%, der Anteil der Komponente E2 vorzugsweise 5 bis 95 und insbesondere 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Komponente E.

- 30 Als teilchenförmige mineralische Füllstoffe E1 eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit, Suzoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogophit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Kaolin, besonders
35 kalzinierter Kaolin.

- Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchenförmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser
40 (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45, bevorzugt weniger als 40 Mikrometer aufweisen und deren sogenanntes Apektverhältnis vorzugsweise im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt, d.h. in der Regel einem Spritzgußformteil. Das Aspekt-
45 verhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

19

Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, daß elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt mindestens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, deren Durchmesser weniger als 40 Mikrometer beträgt, kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden.

10

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe E1 Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 Mikrometer und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 Mikrometer und einem Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

Als Komponente E2 werden z.B. faserförmige Füllstoffe wie Kohlenstofffasern, Kaliumtitanat-Whisker, Aramidfasern oder bevorzugt Glasfasern eingesetzt. Die Glasfasern können zur besseren Verträglichkeit mit der Polymermatrix mit einer Schichte und/oder einem Haftvermittler ausgerüstet sein. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen mindestens 50 Gew.-% der faserförmigen Füllstoffe (Glasfasern) eine Länge von mehr als 50 Mikrometer auf. Die verwendeten (Glas)fasern können vorzugsweise einen Durchmesser von bis zu 25, besonders bevorzugt 5 bis 13 Mikrometer aufweisen. Vorzugsweise weisen mindestens 70 Gew.-% der Glasfasern eine Länge von mehr als 60 Mikrometer auf. Besonders bevorzugt beträgt im fertigen Formteil die mittlere Länge der Glasfasern 0,08 bis 0,5 mm.

35

Die Länge der Glasfasern bezieht sich auf ein fertiges Formteil, das beispielsweise nach dem Spritzgießen erhalten wird. Dabei können die Glasfasern den Formmassen bereits als Kurzglasfasern in der entsprechend abgelängten Form oder auch in Form von Endlossträngen (Rovings) zugesetzt werden. Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben, Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

Komponente F

45

20

Die Komponente F ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 2, vorzugsweise 0 bis 1,8, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,1) bis 1,5 Gew.-% enthalten.

5 Komponente F ist eine - bevorzugt niedermolekulare halogenfreie - organische Säure.

Unter niedermolekular im Sinne der vorliegenden Erfindung werden bis zu mehrkernige, beispielsweise bis zu fünfkernige Verbindun-
10 gen, insbesondere monomolekulare Verbindungen verstanden.

Die Säuren sind bevorzugt halogenfrei, d.h. enthalten im molekularen Gerüst keine Halogene. Säuren, die geringfügige halogenhaltige Verunreinigungen aufweisen, sind dagegen erfindungsgemäß mit
15 umfaßt. Unter Säuren in Sinne der Erfindung werden auch deren Hydrate verstanden.

Vorteilhafterweise werden Säuren eingesetzt, die bei den Verarbeitungstemperaturen nicht oder nur gering flüchtig sind bzw. bei
20 Temperaturen von bis zu etwa 320°C keine oder nur geringe Zersetzungsneigung zeigen.

Die Säuren können eine, zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu zehn Säuregruppen enthalten.

25 Bevorzugt werden organische Säuren eingesetzt. Es kommen sowohl aromatische als auch aliphatische Säuren in Betracht. Ebenso können aliphatisch-aromatische Säuren verwendet werden. Zu den bevorzugten Säuren zählen Mono-, Di- und Polycarbonsäuren, z.B.
30 Palmitinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure und substituierte Benzoesäuren, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Sulfonsäuren wie p-Toluolsulfonsäure und aliphatische Sulfonsäuren, Fumarsäure, Zitronensäure, Mandelsäure oder Weinsäure.

35 Besonders bevorzugt werden Zitronensäure oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Mischungen eingesetzt. Beispielsweise kann darin der Gewichtsanteil der Zitronensäure von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90 % und der der p-Toluolsulfonsäure entsprechend von 1 bis 99, bevorzugt von 10 bis 90 % betragen.

40

Komponente G

Komponente G ist in den erfindungsgemäßen Formmassen in einer Menge von 0 bis 25, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei
45 Vorliegen 0,2) bis 15 Gew.-% enthalten.

21

Komponente G ist eine halogenfreie Phosphorverbindung.

Als Komponente G können alle bekannten üblichen phosphorhaltigen Flammenschutzmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden die in der
5 DE-A-40 34 336 und/oder die in der EP-A 0 522 397 aufgeführten Flammenschutzmittel eingesetzt. Beispiele sind Tri-(2,6- dimethyl-phenyl)phosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Diphe-nyl-2-ethyl-cresylphosphat, Diphenyl-cresylphosphat, Tri(isopro-
10 pylphenyl)phosphat sowie Phosphorsäure-bis-phenyl-(4-phenylphe-nyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-tris-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-bis-phe-nyl-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphe-nyl)-ester, Phosphorsäure-tris-(benzylphenyl)-ester, Phosphor-säure-bis-phenyl-(1-phenylethyl)-phenyl)-ester, Phosphorsäure-
15 phenyl-bis-(1-phenylethyl)-phenyl)-ester, Phosphorsäure-tris-(1-phenylethyl)-phenyl)-ester, Phosphorsäure-bis-phe-nyl-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl-ester, Phosphorsäure-tris-((1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl)-ester, Phosphorsäurephe-
20 nyl-bis-(4-(1-phenylethyl)-2,6-dimethylphenyl)-ester, Phosphor-säure-bis-phenyl-2,4-di-benzylphenylester, Phosphorsäure-bis-phe-nyl-2,4-di(1-phenylethyl)-phenylester und Phosphorsäure-bis-phe-nyl-2,4-di-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenylester. Sie können auch im Gemisch mit Triphenylphosphinoxid oder Tri-(2,6-dimethylphe-
25 nyl)phosphinoxid eingesetzt werden.

Zudem sind als Flammenschutzmittel Resorcinoldiphosphat und ent-sprechend höhere Oligomere, Hydrochinondiphosphat und entspre-chende höhere Oligomere bevorzugt.

30

Außerdem wird auf die in EP-A-0 103 230, EP-A-0 174 493, EP-A-0 206 058, EP-A-0 363 608 und EP-A-0 558 266 genannten Phosphorverbindungen verwiesen.

35 Komponente H

Komponente H wird in Mengen von 0 bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,4) bis 10 Gew.-% eingesetzt.

40 Komponente H sind weitere Zusatzstoffe.

Als weitere Zusatzstoffe sind beispielsweise Verarbeitungshilfs-mittel, Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmeeinwirkung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit-
45 und Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente und Weichmacher zu nennen. Deren Anteil beträgt im allgemeinen 0

22

bis 45, vorzugsweise 0 bis 20, insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,2) bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen von 0 bis 4, bevorzugt 0 bis 3,5 und insbesondere 0 (bei Vorliegen 0,5) bis 3 Gew.-% enthalten.

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumoxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gasruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente und Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die genannten Pigmente bzw. Farbstoffe in Mischung einzusetzen, z.B. Ruß mit Kupferphthalocyaninen, da allgemein die Farbdispersierung im Thermoplasten erleichtert wird.

Weitere geeignete Farbmittel sind z.B. in R. Gächter und H. Müller (Hg.), Plastics Additives Handbook, 4th ed. 1993, Reprint Nov. 1996, Hanser Verlag München, auf S. 647 bis 676 beschrieben.

Außerdem sind fluoreszierende Weißmacher zu nennen, z.B. Bis-benzoxazole, Triazin-phenylcumarine, Benzotriazol-phenylcumarine, Naphthotriazol-phenylcumarine, Bis-(styryl)bisphenyle. Weitere Beispiele nennt das erwähnte Buch von Gächter und Müller (4. Auflage 1993) auf S. 779-785.

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Lithium-Halogenide, ggf. in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chloriden, Bromiden und Iodiden. Die Halogenide, insbesondere des Kupfers, können auch noch elektronenreiche p-Liganden enthalten. Als Beispiel für derartige Kupferkomplexe seien Cu-Halogenid-Komplexe mit z.B. Triphenylphosphin genannt. Weiterhin können Zinkfluorid und Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzbar.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden. Weiterhin können auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere als Gleit- und Entformungsmittel verwendet werden.

Insbesondere vorteilhaft ist der Einsatz von UV- und Wärmestabilisatoren für Polycarbonat und Styrolcopolymere. Beispiele geeigneter Stabilisatoren sind zudem in DE-A-44 19 897 aufgeführt. Weiterhin können Umesterungsinhibitoren, wie Phosphate, Phosphite oder Phosphonite enthalten sein.

35

Herstellung der Formmassen

Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung unter Entfernen der Lösungsmittel ist möglich. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische von Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische von Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol. Vorzugsweise wird ohne chlorhaltige Lösungsmittel gearbeitet. Das Eindampfen der Lö-

sungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der (beispielsweise trockenen) Komponenten A bis D
5 und gegebenenfalls E bis H - bzw. im Fall der oben erwähnten in
situ-Herstellung des Copolymerisates D, das Mischen der Kompo-
nenten A, B, C, D1 und D2 und ggf. E bis H - kann nach allen bekann-
ten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht das Mischen bei
Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kne-
10 ten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten gegebe-
nenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung
oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Demnach wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungs-
15 gemäßen Formmassen durch Mischen der trockenen Komponenten A
bis D (bzw. D1 und D2) und gegebenenfalls E bis H bei 200 bis
320°C gefunden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach
20 den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung verarbeitet
werden, beispielsweise durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalan-
drieren, Hohlkörperblasen oder Sintern.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Form-
25 körpern, Fasern und Folien eingesetzt werden. Zudem können sie
besonders bevorzugt zur Herstellung von Karosserieteilen einge-
setzt werden.

Insbesondere sind die Formmassen zur Herstellung von Karosserie-
30 teilen (z.B. im Automobilsektor) geeignet, besonders bevorzugt
für großflächige Karosserieaußenteile wie Kotflügel, Heckklappen,
Fronthauben, etc.

Die Erfindung betrifft demnach auch entsprechende Formkörper,
35 Fasern oder Folien sowie Karosserieteile.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von Copolymerisa-
ten D wie oben definiert als Verträglichkeitsvermittler in Form-
massen enthaltend Polycarbonate, Ppropfpolymerisate und Styrolco-
40 polymerisate.

Die erfindungsgemäßen Formmassen sowie Formkörper, Fasern und Fo-
lien zeichnen sich durch hohe Steifigkeit und gute Zähigkeit aus.
Der Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die aus den erfin-
45 dungsgemäßen Formmassen hergestellten Formteilen ist gering und
die unerwünschte Anisotropie der mechanischen Eigenschaften ist

vermindert. Die Delaminationsneigung ist ebenfalls in vorteilhafter Weise verringert.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung wurden aus der integralen Massenverteilung an einer veraschten und mittels Ultraschall dispergierten Probe bestimmt. Bei den mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z, und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796 bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

A: Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A mit einer Viskositätszahl VZ_A von 61,3 ml/g, gemessen nach DIN 53727 an einer 0,5 Gew.-%-igen Lösung in Methylenchlorid bei 23°C.

B1: Ein feinteiliges Pfropfpolymerisat, hergestellt aus

b1) 16 g Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenylacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer C_{13} - C_{18} -Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyro-

- phosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt wurden. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodecenylacrylat zu gegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt, und die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient $Q = 0,29$).
- b2) 150 g des nach b1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung dieser Pfropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfmischpolymerisats betrug 35 %, die mittlere Teilchengröße 91 nm.
- B2: Ein grobteiliges Pfropfpolymerisat, das folgendermaßen hergestellt wurde:
- b3) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach b1) hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g Butylacrylat und 1 g Tricyclodecenylacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer C₁₂-C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 %. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) des Latex wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).
- b4) 150 g des nach b3) erhaltenen Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pfropfmischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75:25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumch-

27

loridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pfropfgrad des Pfropfmischpolymerisats wurde zu 35 % ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 510 nm.

- 5
- C: Ein Copolymer aus 81 Gew.-% Styrol und 19 Gew.-% Acrylnitril, hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation, wie es im Kunststoff-Handbuch, Hg. R. Vieweg und G. Daumiller, 10 Band 5 "Polystyrol", Hanser-Verlag, München 1969 auf S. 122-124 beschrieben ist. Die Viskositätszahl (bestimmt nach DIN 53727 an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C) betrug 72 ml/g, entsprechend einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 174 000 g/mol.
- 15
- D: Ein Copolymerisat, hergestellt durch Schmelzekompoundierung von
- 20
- d1) 50 Gew.-% eines Methacrylat-Polymeren D1 aus
- d11) 93 Gew.-% MMA
- d12) 2 Gew.-% n-Butylacrylat, und
- d13) 5 Gew.-% Glycidylacrylat,
- 25
- (die Viskositätszahl von D1 betrug 66 ml/g, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Chloroform bei 23°C nach DIN 53727), und
- 30
- d2) 50 Gew.-% des Polyesters Polybutylenterephthalat, D2 (es wurde Ultradur® B 4520 von BASF verwendet; die Viskositätszahl von D2 betrug 130 ml/g, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einer 1:1-Mischung von Phenol und o-Chlorbenzol bei 25°C nach ISO 1183).
- 35
- Zur Schmelzekompoundierung wurde ein Ein/Zweiwellenextruder Typ ZSK 30 von Fa. Werner & Pfleiderer verwendet. Die Extrudertemperatur betrug 250°C und die Verweilzeit betrug 2 min.
- 40
- DV: Ein Umsetzungsprodukt aus einem mit Oxazolingruppen modifizierten Styrol-Acrylnitril-Copolymeren mit einem Polybutylenterephthalat, wie beschrieben in der DE-A 19959420, S. 8, Z. 62-66 (zum Vergleich).
- 45
- E1: Talkum IT-Extra von Norwegian Talc, $d_{10} = 1,7$ Mikrometer, $d_{90} = 10,82$ Mikrometer, bestimmt mittels Laserbeugung. Dazu wurde das Talkum in einer Suspensionszelle mit einer Mischung aus

99 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser und 1 Gew.-Teil des Tensids CV-K8 (von CV-Chemievertrieb, Hannover) mit einem Magnetrührer (60 min^{-1}) suspendiert, der Talkumgehalt der Suspension betrug $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$ und der pH-Wert war 8,5.

5

E2: Glasfaser mit einer Epoxysilan-Schlichte, einem Faserdurchmesser von 10 Mikrometer und einer Stapellänge von 4,5 mm (z.B. PPG 3786 von PPG Industries).

10

Die Bestimmung der Faserlängen wurde folgendermaßen durchgeführt: die mittlere Länge (Zahlenmittelwert) der Fasern wurde am Glührückstand von Formkörpern bestimmt. Dazu wurde der Glührückstand in Zeiss-Immersionsöl aufgeschwemmt. Um eine Unterscheidung zwischen den Füllstoffpartikeln und den Fasern

15

zu gewährleisten, wurde die Länge von mindestens 100 Fasern manuell bestimmt und daraus der Mittelwert berechnet.

F: Zitronensäure-Hydrat, Reinheit 99 %, von Aldrich.

20 H: Ein hochmolekularer Mehrkomponentenester mit einer Viskosität von 110 bis 150 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ bei 80°C (Loxio[®] G 70S von Henkel).

Herstellung der thermoplastischen Formmassen

25 Die Komponenten A bis H wurden auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 von Werner & Pfleiderer) bei 250 bis 280°C gemischt, die Mischung als Strang ausgetragen, gekühlt und granuliert.

Das getrocknete Granulat wurde im Spritzguß bei 260 bis 280°C Schmelztemperatur zu Normkleinstäben, ISO-Prüfkörpern, Rundscheiben (60 mm Durchmesser, 3 mm Dicke), Zugstäben und Platten $1200 \times 300 \times 3 \text{ mm}$ verarbeitet. Die Werkzeugoberflächentemperatur betrug in allen Fällen 80°C .

35 Die Wärmeformbeständigkeit Vicat B der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur ermittelt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, Methode B, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde an Normkleinstäben ermittelt.

40

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde als Melt Volume Index (MVI) nach DIN 53 735 bei einer Temperatur von 260°C und 5 kg Belastung bestimmt.

45 Der E-Modul wurde nach ISO 527 an Zugstäben im Zugversuch bei 23°C bestimmt.

29

Das Bruchverhalten wurde als Schädigungsarbeit W_s an Platten 1200x300x3 mm mittels des Durchstoßtests nach DIN 53 443 bei -30°C geprüft (Durchstoßarbeit).

- 5 Die Kerbschlagzähigkeit a_K wurde nach ISO 179 1eA bei 23°C an ISO-Prüfkörpern geprüft. Zur Prüfung der Anisotropie der mechanischen Eigenschaften wurden aus den Platten ISO-Prüfkörper parallel und senkrecht zur Fließrichtung (Fließrichtung der Polymerschmelze in der Spritzgußform) herausgefräst und an den ISO-Prüfkörpern die
- 10 Weste " a_K parallel" und " a_K senkrecht" bestimmt. Je geringer der Unterschied $\Delta a_K = a_K \text{ senkrecht} - a_K \text{ parallel}$, desto kleiner war die Anisotropie.

- Dampfstrahltest: lackierte Probekörper wurden mit einem Dampf-
- 15 strahltest auf Delamination geprüft. Dazu wurden aus der großen Platte (1200x300x3 mm) in der Nähe des Angusses kleine Platten (60x60x3 mm) ausgesägt. Diese kleinen Platten wurden mit einem off-line Lacksystem (Primer 78566, Basislack 75803 und Klarlack 76562, alle von Fa. Wörwag, Stuttgart) in üblicher Weise
- 20 lackiert. Der Dampfstrahltest erfolgte nach der DaimlerChrysler-Norm DBL 5416, indem zunächst die lackierten kleinen Platten mit einem Schraubenzieher kreuzförmig angeritzt wurden. Der auf diese Weise eingebrachte Riss ging durch die Lackschicht hindurch bis in das Kunststoffsubstrat hinein. Danach wurde mit einem Dampf-
- 25 strahlgerät ein fächerförmiger Wasserstrahl von 60°C Wassertemperatur und 70 bar Wasserdruck 60 sec lang auf den Riss gerichtet. Der Abstand zwischen der lackierten Platte und dem Düsenkopf des Dampfstrahlgerätes betrug 10 cm. Der Test galt als bestanden, wenn die durch die Einwirkung des Wasserstrahls verursachte seit-
- 30 liche Ausweitung des Risses in jede Richtung kleiner als 1 mm war. Es bedeuten:

- D: Delamination von 1 mm oder mehr, d.h. Material und/oder Lack platzte ab
- 35 iO: in Ordnung, d.h. keine Abplatzungen von Material und Lack, oder kleiner als 1 mm.

- Die Zusammensetzungen und Eigenschaften oder Formmassen sind den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen. V bedeutet zum Vergleich, -
- 40 bedeutet nicht vorhanden bzw. nicht bestimmt. Berechnetes $\Delta a_K = a_K \text{ senkrecht} - a_K \text{ parallel}$.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Formmassen [Gew.-Teile]

	Beispiel →	V1	V2	3	V4	V5	6	7
5	A	60	57,5	57,5	65	62,5	62,5	62,5
	B1	10	10	10	6	6	6	6
	B2	10	10	10	6	6	6	6
	C	20	17,5	17,5	11	8,5	8,5	8,5
10	D	-	-	5	-	-	5	5
	DV	-	5	-	-	5	-	-
	E1	-	-	-	12	12	12	11
	E2	-	-	-	-	-	-	1
15	F	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2
	H	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Tabelle 2: Eigenschaften der Formmassen

20

	Beispiel	V1	V2	3	V4	V5	6	7
	Vicat B [°C]	122	120	121	135	133	133	133
	Durchstoßarbeit W _s bei -30°C [Nm]	75	87	86	69	77	79	68
25	MVI [ml/10 min]	13	13	15	9	8	11	11
	E-Modul [N/mm ²]	2420	2340	2480	3350	3260	3400	3460
	a _K senkrecht [kJ/m ²]	85	87	89	43	44	46	34
	a _K parallel [kJ/m ²]	41	70	72	19	32	34	25
30	Δa _K [kJ/m ²]	44	17	17	24	12	12	9
	Dampfstrahltest	D	D	iO	D	iO	iO	iO

Die Beispiele V1 bis 3 betreffen ungefüllte Formmassen, die sich in der Komponente D unterscheiden. Nicht erfindungsgemäße Formmassen ohne Komponente D (Beispiel V1) zeigten deutlich schlechtere Durchstoßarbeit W_s und erheblich größere Anisotropie (Δa_K), jeweils verglichen mit Beispiel V2 bzw. 3. Der Dampfstrahltest wurde nicht bestanden, d.h. die Formteile delaminierten. Nicht erfindungsgemäße Formmassen mit einer Komponente DV gemäß der DE-A 19959420 (Beispiel V2) zeigten zwar einige ähnliche thermische und mechanische Eigenschaften wie das erfindungsgemäße Beispiel 3, jedoch wurde der Dampfstrahltest nicht bestanden. Außerdem zeigten Beispiele V1 und V2 eine schlechtere Fließfähigkeit (MVI) als das erfindungsgemäße Beispiel 3.

45

31

Nur die erfindungsgemäßen Formmassen (Beispiel 3) zeigten zugleich gute thermische bzw. mechanische Eigenschaften - hohe Wärmeformbeständigkeit (Vicat B), gute Fließfähigkeit (MVI), gute Steifigkeit (E-Modul), hohe Zähigkeit (W_s) -, wenig Anisotropie ($\Delta\alpha_K$) und keine Delamination (Dampfstrahltest bestanden).

Die Beispiele V4 bis 6 betreffen Talkum-gefüllte Formmassen, die sich wiederum in der Komponente D unterscheiden. Erneut zeigten nicht erfindungsgemäße Formmassen ohne Komponente D (Beispiel V3) schlechtere Durchstoßarbeit W_s , größere Anisotropie ($\Delta\alpha_K$), und sie delaminierten, verglichen mit Beispiel V5 bzw. 6. Nicht erfindungsgemäße Formmassen mit der Komponente DV wiesen eine signifikant schlechtere Fließfähigkeit (MVI) auf und eignen sich daher schlechter zum Spritzgießen großer Formteile wie z.B. PKW-Heckklappen.

Nur die erfindungsgemäßen Formmassen (Beispiel 6) wiesen das bei Beispiel 3 beschriebene, vorteilhafte Eigenschaftsprofil auf.

Das die erfindungsgemäße Komponente D die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften wirksam vermindert, zeigt besonders Beispiel 7: es enthält neben (partikelförmigem) Talkum auch Glasfasern als Füllstoff E. Obwohl solche Füllstoffe die Anisotropie verstärken, ist der $\Delta\alpha_K$ -Wert der erfindungsgemäßen Formmasse Bsp. 7 sogar kleiner als der von Bsp. 6.

Die Beispiele zeigen, daß nur die erfindungsgemäße Zusammensetzung das vorteilhafte, verbesserte Eigenschaftsprofil der Formmassen gewährleistet.

30

35

40

45

Polycarbonat-Styrolcopolymer-Blends mit verbesserten Eigenschaften

5 Zusammenfassung

Thermoplastische Formmassen, enthaltend die Komponenten A, B, C und D sowie gegebenenfalls E, F, G und H,

- 10 A) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats A,
- B) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines Pfropfpolymerisats B aus
- 15 b1) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren B1,
- b2) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe B2 aus
- 20 b21) 60 bis 95 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen B21 und
- b22) 5 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils B22,
- 25 C) 1 bis 97,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Copolymerisats C aus,
- 30 c1) 60 bis 85 Gew.-% Styrol oder substituierten Styrolen C1 oder deren Mischungen und
- c2) 15 bis 40 Gew.-% mindestens eines ungesättigten Nitrils C2,
- 35 D) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Copolymerisats D, erhältlich durch Umsetzung von
- 40 d1) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Methacrylat-Polymeren D1 enthaltend mindestens eine Art funktioneller Gruppen, ausgewählt aus Epoxy, Carboxyl, Hydroxyl, Anhydrid und Oxazolin, mit
- d2) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyesters D2.
- 45 E) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs E,

2

F) 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer organischen Säure F,

G) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung G,

5

H) 0 bis 45 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe H.

10

15

20

25

30

35

40

45